

Abstract of DE19528400

The measuring device has a gas-tight opaque container in which the foodstuff is placed before heating and measurement of the oxygen content of the residual volume within the container via an oxygen electrode. The measured oxygen content and/or the rate of decrease in the oxygen content over time is used for evaluation of the storage characteristics of the foodstuff. The latter may be heated to a max. temp of 40 degrees C with the temp maintained during the measuring interval.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 28 400 C 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
G 01 N 33/02
G 01 N 25/00
G 01 N 27/409
G 01 N 7/00

②1 Aktenzeichen: 195 28 400.3-52
②2 Anmeldetag: 2. 8. 95
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 10. 96

DE 195 28 400 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑦4 Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

⑦2 Erfinder:

Rieblinger, Klaus, Dr.rer.nat., 80992 München, DE;
Ziegleder, Gottfried, Dr.rer.nat., 81245 München, DE;
Berghammer, Angelika, 80634 München, DE;
Sandmeier, Dieter, Dr.rer.nat., 91080 Uttenreuth, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

GB 22 20 066 A
GB 20 29 015 A

PARDUN, Hermann: Analyse der Nahrungsfette,
Verlag Paul Parey, 1976, S. 244 u. 245;
GB-Z: Laboratory Practice, Vol. 20, No. 11,
S. 866-869;

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Haltbarkeit von Lebensmitteln und dessen Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der
Haltbarkeit von Lebensmitteln. Dabei wird eine Lebensmit-
telprobe in ein gasdicht verschließbares, lichtundurchlässi-
ges Gefäß gegeben, einer Erwärmung unterzogen und der
Sauerstoffgehalt im Gefäß gemessen. Der gemessene Sau-
erstoffgehalt dient zeitabhängig als Maß für die Haltbarkeit
der Lebensmittelprobe.

DE 195 28 400 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung sowie deren Verwendung für die Bestimmung der Haltbarkeit von Lebensmitteln, wobei die Lebensmittel bevorzugt Fette enthalten. Dabei soll die Mindesthaltbarkeit der verschiedenen Lebensmittel auf einfache Art und Weise in zuverlässiger Form überprüft und abgeschätzt werden können.

Es ist bekannt, daß durch Oxidation qualitätsmindernde Reaktionen im Lebensmittel ablaufen, die Sauerstoff als Reaktionspartner benötigen. Dabei wird die Oxidationsneigung von Fetten bzw. fetthaltigen Lebensmitteln unter vorgegebenen Bedingungen beschleunigt und das Verderben der Lebensmittel wesentlich schneller erreicht, als unter normalen Bedingungen. So werden die zu prüfenden Lebensmittel beispielsweise beim Schaal-Test auf 60°C und beim Swift-Stabilitätstest auf 97,8°C und gleichzeitiger Durchleitung von Luft, erwärmt.

Andere bekannte Verfahren beruhen auf der Oxidation des Fettes, die sensorisch oder chemisch bestimmt werden kann. So beschreibt Pardun, H., "Analyse der Nahrungsfette", Paul Parey Verlag Berlin, Hamburg, 1976 unter den Stichworten "POZ" und "UV-Absorption" entsprechende Möglichkeiten, die bei Fetten, die Linol- bzw. Linolensäure enthalten, angewendet werden können.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme durch die Lebensmittel wird mit dem Warburg-Test verfolgt, bei dem eine manometrische Messung in aufwendiger Form durchgeführt wird. (Pardun, H., "Analyse der Nahrungsfette", Paul Parey Verlag Berlin, Hamburg, 1976 Stichwort "Warburg").

Sandmeier, D., Ziegler, G., "Bestimmung der Oxidationsstabilität pflanzlicher Öle über die häminkatalysierte Lipid-Peroxydation", Fette, Seifen, Anstrichmittel, 84 (1982) 11—14 beschreiben eine Möglichkeit unter Verwendung häminkatalytischer Reaktionen, die bei Suspensionen von Ölen anwendbar sind. Hierbei wird der Sauerstoffverbrauch in der Suspension amperometrisch gemessen.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen am Ende einer Induktionsperiode die Konzentration niedermolekularer Säuren elektrochemisch bestimmt wird oder Aldehyde gaschromatographisch gemessen werden. Hierbei kann bei gleichen Fettarten aus der Länge der jeweiligen Induktionsperiode auf die Haltbarkeit geschlossen werden.

Die bisher bekannten Verfahren sind zum Teil sehr aufwendig, können häufig nur für bestimmte Lebensmittel eingesetzt werden, es können bestimmte Vorbehandlungen der zu prüfenden Lebensmittelprobe erforderlich sein, die zur Veränderung durch beispielsweise Extraktion oder Zugabe von Katalysatoren oder eine erhöhte Erwärmung führen können, die eine Aussage über die tatsächliche Haltbarkeit negativ beeinflussen.

Aus der GB 2 029 015 ist ein Verfahren mit einer Vorrichtung für die schnelle und quantitative Erfassung der Oxidation von Lebensmitteln beschrieben. Dabei wird ultraviolettes Licht auf das zu analysierende Lebensmittel unter der Anwesenheit von Sauerstoff gerichtet und die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes bestimmt.

Die Verwendung einer Clark-Elektrode zur Erfassung der biologischen Kontamination einer Probe, die Hydrogenperoxid ausgesetzt worden ist, ist der GB 2 220 066 zu entnehmen.

Von D. Kopershoek wurde in der Zeitschrift "Labora-

tory Practice", Vol. 20 No. 11, Seite 866—869, ein automatisches Überwachungssystem der Respirationsrate von Früchten beschrieben. Hierbei wird angefeuchtete Luft in einen Raum geleitet, und die Respirationsrate mit einem Infrarotgasanalysator über die CO₂-Konzentration, des die Kammer verlassenden Gases bestimmt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die Bestimmung der Haltbarkeit von Lebensmitteln schnell und mit geringem Aufwand zuverlässig vornehmen zu können.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 1 für das Verfahren und des Anspruchs 10 für die Vorrichtung gelöst.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der entsprechend ausgebildeten Vorrichtung wird der Sauerstoffgehalt zeitabhängig mit einer Sauerstoffelektrode, bevorzugt einer Clark-Elektrode, des im nicht von der Probe ausgefüllten Volumen eines Gasgemisches, das sich in einem Gefäß, das gasdicht und lichtundurchlässig ist und in das eine zu prüfende Lebensmittelprobe gegeben ist, gemessen. Durch eine Temperaturerhöhung kann die Sauerstoffaufnahme der Lebensmittelprobe erhöht werden, so daß sich die für die Bestimmung der Haltbarkeit der Lebensmittelprobe erforderliche Zeit verkürzen läßt. Um eine schädliche Temperatureinflussung der Lebensmittelprobe zu vermeiden, sollten Temperaturen im Bereich bis maximal 40°C eingehalten werden.

Die Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Gasgemisch liefert, zeitabhängig gemessen, eine gute und zuverlässige Aussage über die Haltbarkeit der geprüften Lebensmittelprobe. Bei der Fettoxydation tritt am Ende der Haltbarkeit (Induktionszeit) ein steiler Anstieg des Sauerstoffverbrauches auf, der aussagekräftig auswertbar ist. Dabei kann als Maß für eine solche entsprechende Aussage, der Zeitpunkt dieses Anstieges oder das Unterschreiten eines bestimmten Sauerstoffgehaltes im Gasgemisch, ausgenutzt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Vorgehen kann auch bei frischen Lebensmitteln, durch die Erhöhung der Temperaturen eine Vorhersage für die tatsächliche Haltbarkeit oder gegebenenfalls erforderliche Verpackungsmaßnahmen getroffen werden, indem der Sauerstoffverbrauch im Gefäß ermittelt wird.

Gegenüber dem häufigsten bisher verwendeten Verfahren unterscheidet sich die Erfindung in vorteilhafter Weise dadurch, daß das gesamte Lebensmittel unbehandelt eingesetzt wird, keine Extraktion von Fetten oder anderen Inhaltsstoffen erforderlich ist. Die Probemenge ist nicht begrenzt und kann so wesentlich aussagekräftigere Ergebnisse auch mit Hilfe einer statistischen Auswertung liefern. Eine zusätzliche Behandlung der zu untersuchenden Lebensmittel ist weder durch Extraktion, noch durch Zugabe von Katalysatoren erforderlich, so daß die Untersuchung unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt wird. Um Reaktionen durch Licht zu vermeiden, wird ein lichtundurchlässiges Gefäß verwendet, so daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, in Verbindung mit einer vorzugsweise eingesetzten Clark-Elektrode besser sind.

Durch Beeinflussung des Volumenverhältnisses, zwischen dem Volumen der zu prüfenden Lebensmittelprobe und dem Volumen, des diese umgebenden Gasgemisches im Gefäßinneren können die Meßbedingungen optimiert werden.

Eine weitere Verbesserung der Verfahrensführung kann durch die Umwälzung des Gasgemisches während der Messungen erreicht werden. Die Messung des Sauerstoffgehaltes im Gasgemisch kann dabei auch inter-

mittierend erfolgen und Meßwerte in vorgegebenen Zeitabständen ermittelt werden. Die gemessenen Werte können dabei bevorzugt einer Auswerte- und Steuereinheit zugeführt und in dieser einem Soll-/Istwertvergleich unterzogen werden. Wobei nach Erreichen einer minimal vorgegebenen Sauerstoffkonzentration oder bei Erreichen eines maximalen Anstiegs der Abnahme des Sauerstoffgehaltes, entsprechend der dem Meßwert zugeordneten Zeit, eine Aussage über die Haltbarkeit der untersuchten Lebensmittelprobe gemacht wird.

Vor Beginn der Messungen ist es erforderlich, das Volumen des Gasgemisches zu bestimmen. Hierfür können Zu- und Ableitungen an den Meßgefäßen vorhanden sein, um durch geeignete physikalische Meßmethoden das "Kopfraum"-Volumen bestimmen zu können.

Es kann auch ein Gasgemisch mit bekanntem Sauerstoffgehalt vor Beginn der Messungen eingegeben werden. Das "Kopfraum"-Volumen (Gasvolumen) muß jedoch bekannt sein.

Zur Erhöhung zur Aussagekräftigkeit der Meßergebnisse ist es vorteilhaft, gleiche Lebensmittelproben in mehrere Gefäße zu geben, diese unter gleichen Bedingungen zu prüfen und anschließend entsprechend statistisch auszuwerten, um die Fehlerquote klein zu halten. In einem solchen Fall reicht es aus, eine einzige Sauerstoffelektrode zu verwenden, der zeitabhängig gesteuert jeweils Gasgemisch aus einem Meßgefäß zuführbar ist und die Meßergebnisse diesem zugeordnet der Auswerte- und Steuereinheit zugeführt werden. Eine solche Ausführung verringert einmal den Meßaufbauaufwand und führt zum anderen dazu, daß der durch die Verwendung mehrerer Sauerstoffelektroden auftretende Fehler vermieden wird. Hierfür sind die einzelnen Zuleitungen zur Sauerstoffelektrode mit elektronisch steuerbaren Ventilen versehen, die sichern, daß immer nur Gasgemisch aus einem Gefäß zur Sauerstoffelektrode gelangt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die entsprechende Vorrichtung eignen sich insbesondere für die Bestimmung der Haltbarkeit von fetthaltigen Lebensmitteln, wie Ölsamen, fetthaltigen Trockenprodukten, Müsli und dessen einzelne Bestandteile sowie in bevorzugter Form der Haltbarkeit von gerösteten Haselnüssen. Es kann aber auch verwendet werden, um die Röstung der Haselnüsse zu überwachen, da die entsprechenden Bedingungen einen großen Einfluß auf die Qualität und Haltbarkeit der Haselnüsse haben.

Nachfolgend soll die Erfindung an Hand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben werden.

Dabei zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Meßanordnung;

Fig. 2 ein Diagramm des Sauerstoffverbrauches verschieden gerösteter Haselnüsse in Abhängigkeit der Meßtemperatur und

Fig. 3 ein Diagramm, bei dem das Verhältnis von Sauerstoffaufnahme und Haltbarkeit verschieden gerösteter Haselnüsse zu entnehmen ist.

In der Fig. 1 ist ein gasdichtes, lichtundurchlässiges Gefäß 1 über einen Anschluß mit einer Clark-Elektrode 2 verbunden, wobei bei diesem Beispiel die Probenentnahme aus dem im Gefäß 1 enthaltenen Gasgemisch, mit Hilfe einer gasdichten Spritze 5, durchführbar ist. Für die Probenentnahme kommen aber auch andere geeignete Elemente, wie beispielsweise Pumpen in Frage. Nach dem Einbringen der nicht dargestellten Lebensmittelprobe in das Gefäß 1, das aus einem Material besteht, das nicht zu Reaktionen mit der Lebensmittelprobe oder dem Gasgemisch (in der Regel Luft) führt,

ist.

Der in dieser Darstellung vorhandene und mit der Clark-Elektrode 2 verbundene Anschluß 3 für die Ableitung wird auch für die Bestimmung des Volumens, des sich im Gefäß 1 nach Einbringen der Lebensmittelprobe befindenden Gasgemisches genutzt. Das Gasgemisch wird dabei über eine hier nicht dargestellte Leitung, einer entsprechenden Meßeinrichtung zugeführt und anschließend über die gegenüberliegend angeordnete Zuführung 4 wieder in das Gefäß 1 gegeben und die Messung kann beginnen.

In, auf die Lebensmittelprobe abgestimmten, Zeitabständen kann dann mit Hilfe der gasdichten Spritze eine geringe Gasmenge, ca. 0,5 ml, aus dem Gefäß 1 vor die Clark-Elektrode 2 gesaugt werden und der Sauerstoffgehalt wird mit Hilfe der Clark-Elektrode 2 amperometrisch bestimmt. Die Zuleitungen und Totvolumina sind dabei klein gehalten, um einen Meßfehler durch auftretenden Unterdruck, beim Absaugen der Luftmenge klein halten zu können. Aus dem gemessenen Sauerstoffwert und dem zuvor bestimmten Gasvolumen im Probengefäß, kann der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches ermittelt werden. Verbraucht die Lebensmittelprobe Sauerstoff, sinkt der Sauerstoffgehalt im Gasgemisch entsprechend und die Sauerstoffaufnahme der Lebensmittelprobe kann berechnet werden.

Das Meßsignal der Clark-Elektrode 2 kann dabei direkt auf ein Anzeigegerät gegeben werden, das den Meßwert in absoluter Form anzeigt oder den zeitabhängigen Verlauf des Sauerstoffgehaltes graphisch in Kurvenform anzeigen kann. Die Auswertung kann selbstverständlich auch, wie bereits ausgeführt, mit Hilfe einer elektronischen Auswerteeinheit erfolgen.

Einfluß auf die Messung wird, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im wesentlichen, durch Einstellung einer bestimmten Temperatur im Gefäß 1, genommen. Die eingesetzten Temperaturen sollten dabei im Bereich zwischen 20°C und 40°C gehalten werden, um die Lebensmittelprobe durch die Temperaturerhöhung nicht unnötig zu beeinflussen.

Eine weitere Verkürzung bis zum Erreichen der Induktionszeit kann dadurch erreicht werden, daß die Menge der Lebensmittelprobe (Volumen) größer, als das nicht von dieser im Gefäß 1 eingenommene Volumen ist.

So kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise bei gerösteten Haselnüssen angewendet werden. Bei der Verarbeitung von Haselnüssen wirkt sich das Röstverfahren ganz besonders auf deren spätere Haltbarkeit aus. So werden Haselnüsse, die einer Kurzzeit/Hochtemperatur-Röstung unterzogen werden, relativ schnell ranzig und weisen eine normale Mindesthaltbarkeitszeit von etwa 1,5 Monaten auf.

Dagegen sind mit einer schonenden Langzeitröstung behandelte Haselnüsse wesentlich länger, nämlich bis zu ca. 7 Monaten haltbar, ohne ranzig zu werden. Die tatsächliche Lagerzeit und damit die Mindesthaltbarkeit, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zuverlässig eingeschätzt werden. Dabei gibt das in der Fig. 2 dargestellte Diagramm, den Sauerstoffverbrauch verschieden gerösteter Haselnüsse bei 40°C und bei 30°C wieder. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, sind bei beiden Meßtemperaturen, die einer Hochtemperatur/Kurzzeit-Röstung unterzogenen Haselnüsse wesentlich reaktiver, als die schonend mit einer Niedertemperatur/Langzeit-Röstung behandelten Haselnüsse. Bereits nach fünf Tagen treten deutliche Unterschiede auf, die auf die Qualität und Haltbarkeit der Haselnüsse schlie-

Ben lassen. Dabei gibt der Meßwertverlauf A, den Sauerstoffverbrauch von Haselnüssen, die einer Kurzzeit/Hochtemperatur-Röstung unterzogen worden sind, bei einer Meßtemperatur von 30°C wieder. Der Meßwertverlauf B steht für Haselnüsse, die einer Niedertemperatur/Langzeit-Röstung unterzogen worden sind, und bei einer Temperatur von 30°C ermittelt wurden.

Die Meßwertverläufe A' und B' entsprechen den Röstungsbedingungen, wie dies bei den anderen beiden Verläufen bereits ausgeführt worden ist. Lediglich die Meßtemperatur wurde auf 40°C erhöht.

Das in der Fig. 3 dargestellte Diagramm, gibt den Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffverbrauch der jeweiligen Lebensmittelproben und der Haltbarkeit in schematischer Form wieder. Dabei zeigt der Kurvenverlauf D, daß die gestrichelt dargestellte Haltbarkeitsgrenze bereits nach gut einem Monat erreicht worden ist. Dagegen ist bei einer schonend gerösteten Charge die Haltbarkeit H wesentlich länger, wie dies aus dem Verlauf I erkennbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Haltbarkeit von Lebensmitteln, bei dem,
eine Lebensmittelprobe in ein gasdicht verschließbares, lichtundurchlässiges Gefäß gegeben,
einer Erwärmung unterzogen, der Sauerstoffgehalt des nicht von der Lebensmittelprobe ausgefüllten Volumens des Gefäßes mit einer Sauerstoffelektrode gemessen und
der gemessene Sauerstoffgehalt und/oder der Anstieg des Absinkens des Sauerstoffgehaltes zeitabhängig als Maß für die Haltbarkeit der Lebensmittelprobe ermittelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lebensmittelprobe auf eine Temperatur von maximal 40°C erwärmt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der Messungen konstant gehalten wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im nicht von der Lebensmittelprobe ausgefüllten Volumen eine Umwälzung des Gasgemisches durchgeführt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lebensmittelprobe deren Volumen größer, als das nicht von der Lebensmittelprobe ausgefüllte Volumen im Gefäß, in dieses gegeben wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Messung das Volumen des Gasgemisches im Gefäß bestimmt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoffgehalt intermittierend oder auch kontinuierlich gemessen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung in mehreren Gefäßen mit einer Sauerstoffelektrode durchgeführt wird, wobei das jeweilige aus einem der Gefäße entnommene Gasgemisch zeitlich gesteuert, der Sauerstoffelektrode zugeführt und eine dem jeweiligen Gefäß zugeordnete Auswertung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßergebnisse gleicher Lebens-

mittelproben einer statistischen Auswertung unterzogen werden.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein gasdichtes, lichtundurchlässiges Gefäß (1) zur Aufnahme einer Lebensmittelprobe mit einer Clark-Elektrode (2) verbunden oder versehen ist, und eine Einrichtung zur Erwärmung und Konstanthaltung einer vorgewählten Temperatur vorhanden ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Anschlüsse (3), (4), für die Zu- und Ableitung des im nicht von der Lebensmittelprobe ausgefüllten Volumen enthaltenen Gasgemisches, zur Bestimmung des Volumens des Gasgemisches, vorhanden sind.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß an der Clark-Elektrode (2) mehrere mit unterschiedlichen Gefäßen (1) verbundene Anschlußleitungen angeschlossen sind, die über steuerbare Ventile einzeln sperr- oder freigebbar sind.

13. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Gefäß (1) eine Einrichtung zur Umwälzung des Gasgemisches vorhanden ist.

14. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Bestimmung der Haltbarkeit überwiegend fetthaltiger Lebensmittel.

15. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 14, zur Bestimmung der Haltbarkeit gerösteter Haselnüsse, Ölsamenfrüchte, Ölsamen fetthaltiger Trockenprodukte, Müsli oder deren Bestandteile.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Lebensmittel zur Gewährleistung eines raschen Gasaustausches in unzerkleinerter und/oder zerkleinerter Form, oder in Mischung der pulverisierten Lebensmittel mit Inertstoffen eingebracht werden.

17. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Qualitätskontrolle für die Röstung von Haselnüssen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

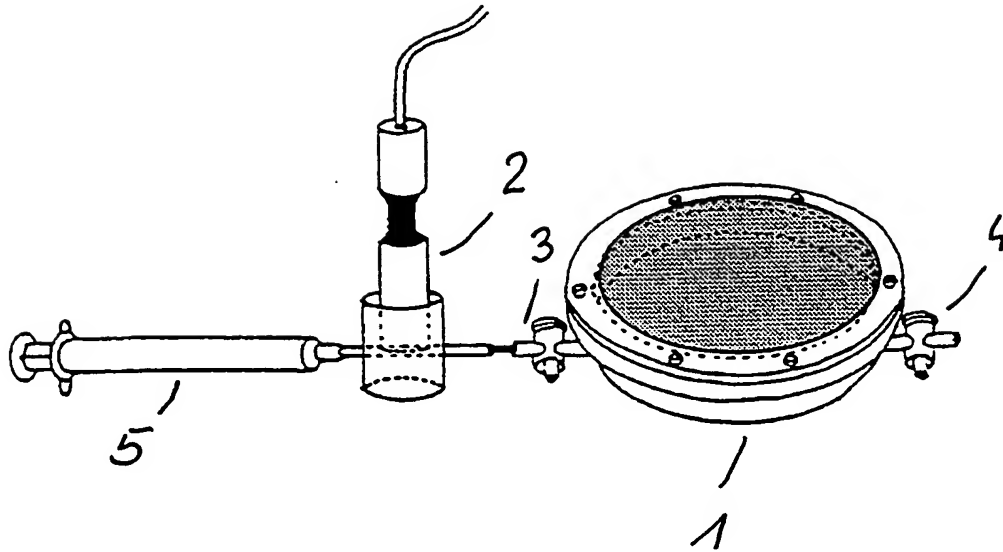


FIG. 1

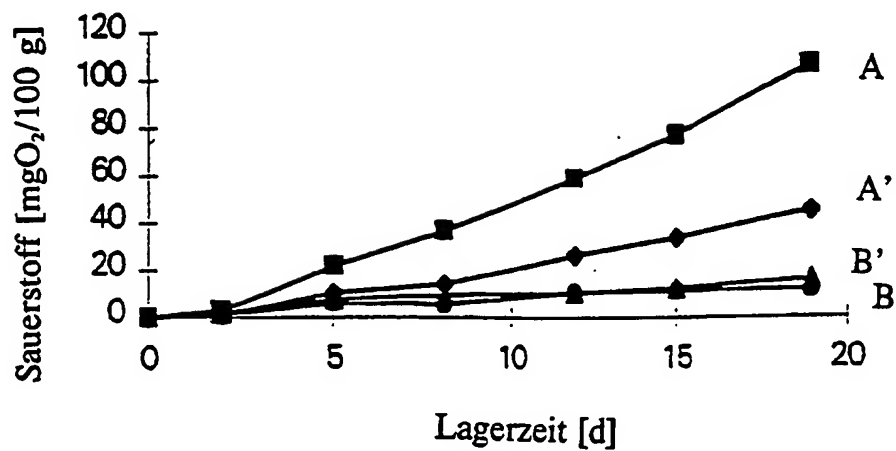


FIG. 2

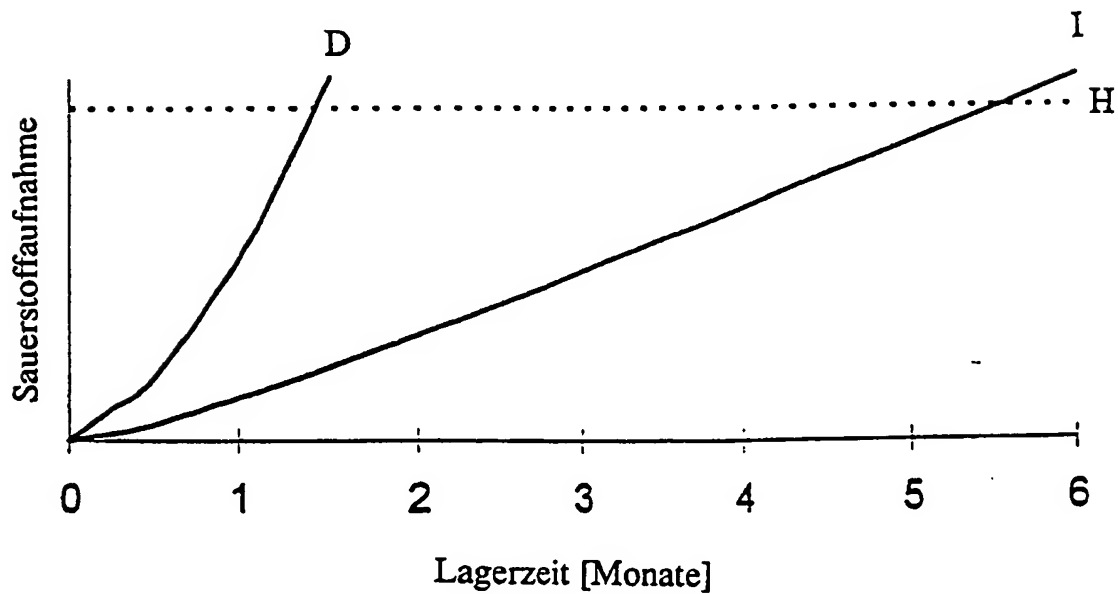


FIG. 3